



(19) KOREAN INTELLECTUAL PROPERTY OFFICE

KOREAN PATENT ABSTRACTS

(11) Publication number: 1020000066670 A
(43) Date of publication of application: 15.11.2000

(21) Application number: 1019990013946
(22) Date of filing: 20.04.1999

(71) Applicant: LG CHEMICAL CO., LTD.
(72) Inventor: JANG, SEONG HUN
MUN, YONG SIK
NAM, DONG JIN

(51) Int. Cl C09D 5/24

(54) RADIATION CURING TYPE ANTISTATIC AND ABRASION RESISTANT COATING COMPOSITION

(57) Abstract:

PURPOSE: A coating compound capable of imparting semi-permanent antistatic characteristics, possessing excellent abrasion resistance and forming transparent film on objects is provided which can form a film having physical properties such as solvent resistance, surface flatness and adhesive strength of a base material adhesion on the surface of molded products.

CONSTITUTION: The coating composition comprises 10 to 50 parts by weight of conductive fine particles having an average particle diameter of 5 to 40 micrometer, 10 to 20 parts by weight of an acrylate oligomer, 20 to 80 parts by weight of one or more monomers selected from multifunctional, bifunctional and monofunctional acrylate monomer, 0.1 to 10 parts by weight of an aromatic ketone photopolymerization initiator, 1 to 10 parts by weight of an adhesion and storage stabilization improver, 1 to 40 parts by weight of a dry speed control polar solvent and 0.1 to 5 parts by weight of a polysiloxane compatibilizer.

COPYRIGHT 2001 KIPO

Legal Status

Date of final disposal of an application (20021123)

Patent registration number (1003732070000)

Date of registration (20030210)

(19) 대한민국특허청(KR)
 (12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl. 6
 C09D 5/24

(45) 공고일자 2003년02월25일
 (11) 등록번호 10-0373207
 (24) 등록일자 2003년02월10일

(21) 출원번호 10-1999-0013946
 (22) 출원일자 1999년04월20일

(65) 공개번호 특2000-0066670
 (43) 공개일자 2000년11월15일

(73) 특허권자 주식회사 엘지화학
 서울특별시 영등포구 여의도동 20

(72) 발명자 남동진
 서울특별시 송파구 문정동 150 을림픽 훼밀리아파트 106-303
 문용식
 서울특별시 성동구 성수 1가동 706 쌍용아파트 101동 903호
 장성훈
 대전광역시 서구 월평동 누리아파트 114-706

(74) 대리인 유미특허법인

심사관: 김봉기

(54) 광경화형 대전방지 및 내마모성 코팅 조성물

요약

광경화형 대전방지 및 내마모성 코팅 조성물에 관한 것으로서, 이 조성물은 전도성 미립자 10~50 중량부, 아크릴레이트 울리고머 10~20 중량부, 다관능성, 이관능성 및 단관능성 아크릴레이트 모노머로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 모노머 20~80 중량부, 방향족 케톤류 광증합 개시제 0.1~10 중량부, 밀착성 증진 및 전도성 미립자 안정화제 1~10 중량부, 건조 속도 조절 극성 용매 1~40 중량부 및 폴리실록산계 상용화제 0.1~5 중량부를 포함한다.

상기 코팅 조성물은 광경화형성이 우수하다. 또한, 내마모성이 우수하고, 표면 저항이 작으며, 내찰상성, 밀착성, 표면 평활성, 내수성, 내용제성 등의 물성이 우수하고, 투명한 조성물이다. 즉, 상기 코팅 조성물은 대전 방지성과 내마모성이 우수하고, 저장안정성 및 작업성이 우수하다.

책인어
 아크릴레이트, 상용화제, 광경화, 대전방지, 내마모성

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

[산업상 이용 분야]

본 발명은 광경화형 대전방지 및 내마모성 코팅 조성물에 관한 것으로서, 상세하게는 대전방지성 및 내마모성이 우수한 광경화형 대전방지 및 내마모성 코팅 조성물에 관한 것이다.

[종래 기술]

합성 유기 중합체로 만든 플라스틱 성형품은 유리 및 금속 제품에 대한 대용물로서 가볍고 내파열성이 뛰어나며, 값이 싸고 성형 가공이 용이하다는 등의 여러 가지 우수한 이점을 가지고 있다. 따라서 간판, 디스플레이 등의 장식적 용도로 개발이 진행되고 있다. 특히 투명 플라스틱은 기차, 택시 및 비행기와 같은 공공 운송 수단에 사용되고 있으며, 대형 빌딩에 사용되는 투명판에도 적용되고 있다. 최근 관심의 대상이 되고 있는 고속 전철의 방음벽 재질로서 이러한 투명 플라스틱의 적용이 검토되고 있는 점은 주목할만하다.

현재 여러 가지 우수한 특성을 갖는 많은 플라스틱 성형품이 상업적으로 개발되어 있으나 플라스틱은 본질적으로 전기 부도체로서 마찰 등에 의해 쉽게 대전되어 대기중의 분진 등을 흡착하게 되면 외관상의 심미감이 저하된다. 또한 플라스틱의 이러한 특성은 광투과율을 저하시킴으로써 상품 가치에 손상을 입힐 수 있다.

뿐만 아니라 플라즈마 디스플레이 패널 또는 액정 표시 장치 등에 사용되는 전면 패널은 영상 기기 가동 중 표면의 대전 현상으로 인하여 주변의 먼지 같은 이물질이 쉽게 달라붙으며 이로 인하여 화질의 저하가 발생한다. 그리고 시청자가 인체를 전면 패널에 접촉시킬 때 전기 쇼트로 인하여 불쾌감을 느끼게 되며, 때때로 이러한 정전기는 기기내의 IC 회로 손상이나 오동작을 유발하기도 한다.

따라서 정전기로 인한 문제점을 해결하기 위하여, 플라스틱 성형물 또는 패널에 대전 방지 피복막을 형성하는 방법이 연구되고 있다.

이와 같은 대전 방지 피복막을 플라스틱 성형물에 입히는 방법으로는 몇 가지 예를 들 수 있다. 첫째, 금속 또는 무기 산화물로 구성된 전도성 피막을 기판의 표면에 화학 기상 증착(CVD: Chemical Vapor Deposition)법, 물리 기상 증착(PVD: Physical Vapor Deposition)법, 진공증착법, 스퍼터링과 같은 방법을 사용하여 대전 방지 피복막을 형성시키는 건식 방법이 있다. 이러한 건식 방법은 주로 배치식 방법(Batchwise method)으로 이루어져 있기 때문에 생산성이 낮으며, 기판의 표면적이나 모양이 진공 장비의 크기에 의하여 제약을 받는다는 단점이 있다.

둘째, 산화인듐(In_2O_3)이나 산화주석(SnO_2) 등의 전도성 미립자 또는 금속 미분말 등을 스프레이하여 전도성 피막을 형성시키는 방법이 있다. 그러나 이 방법을 통하여 만들어진 전도성 피막은 그 두께가 균일하지 못하고 스프레이 도중 발생하는 기포에 의하여 대전방지 피막에 구멍이 생기는 현상이 있으며, 기판과 코팅면 사이의 접착력이 떨어져 시간이 지남에 따라 대전 방지 효과가 떨어지는 단점이 있다.

셋째, 대한민국 공개 특허 공보 제 96-2743 호에 안티몬이 도핑된 주석 산화물(ATO: antimony doped Tin Oxide)나 인듐이 도핑된 주석 산화물(ITO: indium doped Tin Oxide)같이 전도성이 우수한 나노미터 크기의 미립자와, 유기 실리콘 화합물 또는 이들의 부분 가수분해 물질을 매트릭스 물질로 사용하여 피복액을 만든 후 기재에 도포하여 전도성 및 내화학성 등이 우수한 전도성 피막을 형성하는 방식이 기술되어 있다. 그러나 이러한 피막도 그 두께가 수천 Å에 불과하여 플라스틱 성형품이 필요로하는 내찰상성에 대한 을 부여하기 힘들다.

넷째, 대한민국 공개 특허 공보 제 91-3737 호, 제 91-6193 호 및 제 95-8653 호 등에 나타나 있는 바와 같이 플라스틱을 성형할 때 일정량의 계면활성제를 섞어 넣어 대전 방지 특성을 부여하는 방법이 있다. 그러나 이러한 방법으로 필요한 대전방지 특성을 얻기 위해서는 계면활성제의 양을 증가시켜야 되고, 그 양이 늘어나게 되면 플라스틱 본래의 물리적 성질들이 저하된다. 또한 플라스틱 성형품 자체의 내찰상성이 떨어지며 얻어진 대전방지 특성이 마찰 등에 의해 쉽게 사라지는 영향이 있다.

다섯째, 대한민국 특허 출원 제 97-62233 호에 광경화형 대전 방지 조성물이 기재되어 있으나, 상기 광경화형 대전 방지 조성물은 저장 안정성이 시간에 지남에 따라 급격히 저하되어 침전이 발생하고 특히 수분에 민감하여 우기철과 같이 대기중의 수분 함량이 높은 도포 조건에서는 도전체 표면에 수분이 응축되는 것을 막을 수 없어 작업성이 매우 떨어지는 약점이 있다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명은 상술한 문제점을 해결하기 위한 것으로서, 본 발명의 목적은 대전 방지 특성 및 내마모성이 우수한 광경화형 대전방지 및 내마모성 코팅 조성물을 제공하는 것이다.

본 발명의 다른 목적은 저장 안정성이 우수하고 수분에 대한 민감성이 낮아 작업성이 우수한 광경화형 대전방지 및 내마모성 코팅 조성물을 제공하는 것이다.

본 발명의 또 다른 목적은 성형품의 물성을 저하시키지 않으면서, 성형품 표면에 내용제성, 표면 평활성 및 기재 밀착성 등의 물성이 우수한 피막을 형성할 수 있는 광경화형 대전방지 및 내마모성 코팅 조성물을 제공하는 것이다.

발명의 구성 및 작용

상기한 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 전도성 미립자 10~50 중량부; 아크릴레이트 올리고머 10~20 중량부; 다관능성, 이관능성 및 단관능성 아크릴레이트 모노머로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 모노머 20~80 중량부; 광중합 개시제 0.1~10 중량부; 밀착성 및 저장 안정성 증진제 1~10 중량부; 건조 속도 조절 극성 용매 1~40 중량부; 및 폴리실록산계 상용화제 0.1~5 중량부를 포함하는 광경화형 대전방지 및 내마모성 코팅 조성물을 제공한다.

이하 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.

본 발명의 광경화형 대전방지 및 내마모성 코팅 조성물은 반영구적인 대전 방지 특성을 부여할 수 있으며, 우수한 내마모성을 갖고 투명한 피막을 피도체에 형성할 수 있다. 본 발명의 코팅 조성물은 특히 저장 안정성이 우수하고, 수분에 대한 민감성이 낮아 작업성이 개선된 조성물이다. 또한, 본 발명의 광경화형 대전방지 및 내마모성 코팅 조성물로 각종 플라스틱 성형물을 도포한 후 경화시키게 되면 플라스틱 성형품 본래의 물리적인 성질을 유지 또는 향상시키면서, 양호하고 내구성 있는 대전방지 특성을 갖게 된다.

이와 같은 물성을 갖는 본 발명의 광경화형 대전방지 및 내마모성 코팅 조성물은 전도성 미립자 10~50 중량부, 아크릴레이트 올리고머 10~20 중량부, 다관능성, 이관능성 및 단관능성 아크릴레이트 모노머로 이루어진 군에서 선택되는 한 종류 이상의 모노머 20~80 중량부를 포함한다. 또한, 본 발명의 코팅 조성물은 광중합 개시제 0.1~10 중량부, 밀착성 및 저장 안정성 증진제 1~10 중량부, 건조 속도 조절 극성 용매 1~40 중량부 및 폴리실록산계 상용화제 0.1~5 중량부를 포함한다.

본 발명의 조성물을 구성하는 각 성분에 대하여 더욱 상세하게 설명한다.

(1) 전도성 미립자

본 발명의 코팅 조성물은 전도성 미립자를 10~50 중량부 포함한다. 이러한 전도성 미립자로는 전도성이 우수한 금속 산화물의 미립자면 어떠한 것도 사용할 수 있으며, 그 대표적인 예로 안티몬이 도핑된 주석 산화물(ATO: Antimony doped Tin Oxide), 인듐 도핑된 주석 산화물(ITO: Indium doped Tin Oxide), 안티몬 도핑된 아연 산화물(AZO: Antimony doped Zinc Oxide)을 사용할 수 있다. 본 발명의 코팅 조성물 내에 상기 전도성 미립자는 분산되어 있다. 이러한 전도성 미립자의 입자 직경은 5 내지 400nm 사이의 크기를 가지며, 바람직하게는 평균 입자 직경이 80nm 이하이고 전체 입자의 60% 이상이 100nm 이내의 입자 직경을 가지는 분포를 이루고 있다. 전도성 미립자의 크기가 상기에 제시한 조건을 벗어나는 경우 입자들은 빛의 산란을 유발시켜 퍼막의 투명성을 잃어버리게 된다.

ATO와 ITO 전도성 미립자는 일본 Mitsubishi Material Co.에서 생산되는 제품을 20%의 고형분으로 물 또는 메탄올에 분산된 졸 상태로 구매하여 사용하였으며, AZO는 일본 Nissan Chemica Co.에서 생산되는 고형분 30~60%의 메탄올 또는 수분산 상태의 분산액을 사용하였다.

(2) 아크릴레이트 올리고머

일반적으로 올리고머는 광경화성 조성물의 주성분을 이루는 것으로서, 최종 경화 코팅물의 성능을 결정지어 주는 성분이다. 따라서 최종 경화 코팅물, 각각의 특성과 용도에 맞게 올리고머를 선택하는 것이 중요하다. 본 발명에서는 이러한 올리고머로 아크릴레이트 올리고머를 사용할 수 있으며, 그 대표적인 예로 에폭시 아크릴레이트, 폴리에테르, 아크릴레이트, 폴리에스테르 아크릴레이트 및 우레탄 변성 아크릴레이트를 사용할 수 있다.

본 발명에서는 상기 아크릴레이트 올리고머를 10~20 중량부의 양으로 사용하는 것이 바람직하며, 올리고머를 10 중량부 미만으로 사용할 경우에는 얇어진 경화 코팅의 고무상 탄성이 너무 약해지며 균열이 생기는 반면, 20 중량부를 초과하여 사용할 때에는 경화 속도가 늦어지며 내마모성 및 내마찰성에서 문제를 일으킬 수 있다.

(3) 관능성 아크릴레이트 모노머

본 발명의 코팅 조성물은 관능성 아크릴레이트 모노머를 포함한다. 이러한 관능성 아크릴레이트로 모노머로는 다관능성 아크릴레이트 모노머, 이관능성 아크릴레이트 모노머 또는 단관능성 아크릴레이트 모노머를 한 종류 이상 혼합하여 사용할 수 있다. 다관능성 아크릴레이트 모노머, 이관능성 아크릴레이트 모노머 및 단관능성 아크릴레이트 모노머를 모두 사용하는 경우, 혼합 비율은 중량비로 다관능성 모노머 10~90 : 이관능성 모노머 10~70 : 단관능성 모노머 10~90이다. 혼합 비율이 상기 범위를 만족하면, 적절한 내마모성 및 피도체와의 밀착성을 유지할 수 있다. 상기의 관능성 아크릴레이트 모노머의 함량은 20~80 중량부가 적당하며, 20 중량부 미만으로 사용될 경우 얇어진 코팅 조성물의 점성도가 너무 높아 코팅성이 떨어지며, 80 중량부를 초과하여 사용될 경우 경화 속도가 늦어지는 문제점이 있다.

상기 다관능성 아크릴레이트 모노머는 1분자 중에 3개 이상의 아크릴로일옥시기를 함유하는 다관능성 모노머를 의미하며, 이관능성 아크릴레이트 모노머는 1분자 중에 2개의 아크릴로옥시기 또는 메타크릴로옥시기를 함유하는 모노머를 말한다. 또한, 단관능성 아크릴레이트 모노머는 1분자 중에 1개의 아크릴로일옥시기 또는 메타크릴로옥시기를 함유하는 모노머를 말한다. 상기 다관능성 아크릴레이트 모노머로는 1분자 중에 3개 이상의 아크릴로일옥시기 또는 메타크릴로옥시기를 함유하기만 하면 어떠한 다관능성 아크릴레이트 모노머도 사용할 수 있으며, 그 대표적인 예로 디펜타에리트리톨헥사아크릴레이트 등의 육관능성 모노머, 펜타에리트리톨 트리아크릴레이트, 트리메틸올프로필 트리아크릴레이트 등의 삼관능성 모노머를 사용할 수 있다. 이관능성 아크릴레이트 모노머로는 헥산 디올 디아크릴레이트, 트리프로필렌 글리콜 디아크릴레이트를 사용할 수 있다. 또한, 단관능성 아크릴레이트 모노머로는 1분자 중에 1개의 아

크릴로일 또는 메타크릴옥시기를 함유하기만 하면 어떠한 단관능성 아크릴레이트 모노머도 사용할 수 있으며 그 대표적인 예로 2-히드록시에틸아크릴레이트 등을 사용할 수 있다.

(4) 광중합 개시제

본 발명의 코팅 조성물은 광중합 개시제를 포함하며, 이 광중합 개시제에 의해, 본 발명이 코팅 조성물을 성형물에 도포한 후 광에 노출시키면 쉽게 경화될 수 있다. 이러한 광중합 개시제의 구체적인 예로는 1-히드록시시클로헥실페닐케톤, 벤질디메틸케탈, 히드록시디메틸아세토페논, 벤조인, 벤조인메틸에테르, 벤조인에틸에테르, 벤질, 벤조페논, 2-히드록시-2-메틸 프로피오페논, 2,2-디에톡시아세토페논, 안트라퀴논, 클로로안트라퀴논, 에틸안트라퀴논, 부틸안트라퀴논, 2-클로로티오크산톤, 알파-클로로메틸나프탈렌, 안트라센 등을 예시할 수 있다. 또한, 상기 광중합 개시제 하나 또는 그 이상을 파라-디메틸아미노벤조페논, 트리에틸아민, 알킬모노폴린 등과 같은 아민 화합물과 일정량 배합하여 사용할 수도 있다. 이러한 광중합 개시제의 비율은 바람직하게는 0.1~10 중량부 사용된다. 광중합 개시제가 0.1 중량부 미만으로 사용되면, 광경화시 코팅막의 미경화가 일어날 수 있으며, 10 중량부를 초과하는 양으로 사용되면, 용액의 저장 안정성이 저하되어 바람직하지 않다.

(5) 밀착성 증진 및 전도성 미립자 안정화제

본 발명에서 사용되는 밀착성 증진 및 전도성 미립자 안정화제는 하기한 방법으로 제조된 것을 사용한다. 먼저, 금속 알록사이드와 아세틸 아세톤을 중량비로 1:1~2의 비율로(중량부로 10:10~20 중량부) 상온에서 반응시킨다. 아세틸 아세톤 대신 셀루솔브 계열 화합물을 사용할 수도 있다. 얻어진 반응물을 $C_1 \sim C_4$ 의 저급 알콜 100 중량부에 완전히 용해시킨 후, 메타크릴옥시프로필트리메톡시실란 등의 상용성 증진제 10~40 중량부를 가해 환류 조건에서 2시간 이상 반응시킨다.

상기 금속 알록사이드로는 티타늄이소프로포사이드, 티타늄 에톡사이드, 티타늄 메톡사이드, 지르코늄 부톡사이드, 지르코늄 에톡사이드, 지르코늄 메톡사이드, 알루미늄 부톡사이드, 알루미늄 에톡사이드, 알루미늄 메톡사이드 등을 사용할 수 있다.

상기 한 공정으로 제조된 용액을 밀착성 증진 및 전도성 미립자 안정화제로 이용할 경우 폴리카보네이트, 폴리부틸렌테레프탈레이트, 폴리에틸렌테레프탈레이트 등과 같이 일반적으로 경화 코팅체와의 부착이 어려운 기재에 뚜렷한 효과를 나타낸다. 또한 전도성 미립자의 표면에 작용하여 전도성 미립자의 침전과 같은 현상을 억제하여 저장 안정성을 크게 개선하는 효과를 나타낸다.

(6) 극성 용매

본 발명의 코팅 조성물은 아민계 극성 용매를 포함한다. 이러한 아민계 극성 용매는 전도성 미립자의 분산 안정성을 개선하며 동시에 건조 속도를 제어하여 전도성 미립자의 수분과의 반응성을 억제하고 전도성 미립자와 아크릴레이트의 상용성을 증진하여 도막에 생길 수 있는 백화 현상을 억제하게 되어 작업성을 개선하게 된다. 상기 백화 현상이란, 혼합물의 각 성분간의 상용성이 나쁜 경우에는 상분리가 일어나게 되며, 이에 따라 경화된 또는 코팅된 막이 불투명하게 되며, 이는 또한 수분에 의해서 상분리가 촉진될 수 있는 현상을 말한다. 따라서 우기철과 같이 상대 습도가 매우 높은 열악한 환경에도 정상적인 도포 작업을 가능하게 한다. 이때 사용되는 용매는 끓는 점이 100°C 이상인 것이 적정하며 그 예로는 디메틸포름아마이드, 디메틸아세트아마이드, 디부틸아민, N-메틸파를리디논 등을 들 수 있다.

(7) 폴리실록산계 상용화제

본 발명에 사용된 전도성 미립자와 아크릴레이트 올리고머 및 모노머와의 상용성을 증가시켜 주는 상용화제로서, 폴리실록산계 첨가제를 사용한다. 본 발명의 조성물은 상용화제를 포함하므로, 모든 아크릴레이트 화합물에 대하여 상용성을 갖게 된다. 따라서, 본 발명의 조성물은 상용성이 충분하므로, 미립자의 분산 상태가 잘 유지되어 조성물의 저장 안정성이 개선되며, 피막 형성시 상분리에 의한 피막의 균열이 방지되고, 전도성 미립자의 밀집성이 증가되어 표면 저항을 낮출 수 있다.

일반적으로 상용화제가 결여되어 있을 경우, 전도성 미립자는 극히 제한된 종류의 아크릴레이트 화합물, 즉 -OH 관능기를 갖고 있는 하이드록시에틸 아크릴레이트(HEA: Hydroxyethyl Acrylate), 2-하이드록시프로필 아크릴레이트(2-(Hydroxylpropyl Acrylate)), 펜타에리트리톨 트리아클리레이트(PETA: Pentaerithritol Triacrylate) 등에 대해서만 상용성을 갖게 된다. 따라서 상용화제가 결여된 조성물은 대전방지 특성, 피막 형성성 및 저장 안정성이 좋지 않게 되어 피막 형성 조성물로서의 가치가 제한된다.

그리고 마지막으로 본 발명에 사용하는 코팅 조성물에는 필요에 따라 적당한 양의 용매, 레벨링제, 슬리핑제, 중합 억제제 등의 첨가제를 5 중량부 이하의 범위에서 사용할 수 있다.

또한 본 발명의 코팅 조성물은 특정 유기 용제를 더욱 포함할 수 있다. 이러한 유기 용제로는 C1-C4의 저급 알콜 또는 메틸 에틸 케톤, 이소부틸 케톤, 메틸 이소부틸 케톤 등의 케톤류를 사용할 수 있다. 이 경우 조성물 자체의 점도를 일정 수준 이하로 낮추어 주기 때문에 플라스틱 성형품의 표면에 실제 도포시킬 때의 흐름성, 균일한 피막 형성성 및 표면 평활성 등에 매우 좋은 효과를 부여한다. 뿐만 아니라 가교 경화 피막의 기재에 대한 밀착성을 증대시키는 작용도 갖고 있다.

본 발명의 코팅 조성물은 전체 코팅 조성물 100 중량부에 대해 점도 조절 용매 90~10 중량부를 포함할 수 있다.

본 발명의 코팅 조성물은 25°C에서 100cps 이하의 점도를 갖는다. 본 발명의 조성물이 상기 범위의 점도를 가지므로, 내마모성, 표면 평활성, 막 두께의 균일성, 가소성, 내구성, 내수성, 내열성, 내용제성, 기질과의 밀착성 등이 우수하다. 또한, 성형품 표면에 가교 경화 피막을 형성시킨 후에 적당히 가열하면서 구부리거나 절단하거나 구멍을 뚫거나 절삭하거나 하는 등의 후가공이 가능하다.

본 발명에 있어서, 내마모성 플라스틱 성형품의 제조에 사용하는 합성 수지 성형품 기재로는 각종 열가소성 및 열경화성 플라스틱 성형품, 예를 들어 (아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌(ABS), 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA), 폴리카보네이트(PC), 폴리비닐클로라이드(PVC) 수지 등으로부터 제조한 시트, 필름 및 사출 성형품 등에 사용할 수 있다.

본 발명의 코팅 조성물을 이용하여 성형품에 도포하는 방법은 플로우(flowing), 스프레이(spraying), 딥(dipping), 스픈(spinning) 등의 통상적 방법을 사용할 수 있다. 상술한 방법은 각각 장단점이 있으며, 플라스틱 성형품의 외부 형태 내지는 사용 용도에 따라 적절히 선택한다. 예를 들어 플라스틱 성형품의 일부에 대전 방지 및 내마모성이 필요한 경우에는 플로우 도포법이 좋고, 표면이 복잡한 성형품에는 스프레이가 좋으며, 표면이 비교적 평탄하고 대칭형인 경우에는 스픈 도포법이, 성형품인 경우에는 딥 도포 방법이 좋다.

본 발명의 코팅 조성물을 합성 수지 성형품의 표면에 상기 통상적인 방법으로 도포한 후, 수은등의 광원에서 나오는 자외선을 조사하면 경화되어 성형품의 표면에 가교 경화 피막이 형성된다. 상기 자외선을 조사하는 조건은 통상 질소, 탄산 가스 등의 불활성 가스를 유지함이 좋지만, 본 발명의 조성물을 사용함으로써 조사 조건 중 산소 함유량이 높은 경우에도 가교 경화 피막을 충분히 형성시킬 수 있다.

상기 가교 경화 피막은 1~30 μm 의 두께로 형성시키는 것이 바람직하다. 가교 경화 피막의 두께가 1 μm 미만일 때에는 대전방지 특성 및 내마모성이 떨어지고 30 μm 를 초과하는 경우에는 피막의 미경화가 발생되거나 균열이 생기기 때문에 성형품 자체의 강도가 떨어지거나 대전 방지 특성의 저하와 같은 단점을 초래한다. 또한 경화가 다 이루어진다 해도 전도성 미립자의 분포가 도막 하부에 집중되어 대전 방지 특성을 떨어뜨리게 된다. 따라서 도막의 두께 조절은 발명의 요지에 맞는 물성 발현에 있어 매우 중요한 요소이다.

성형품 표면에 가교 경화 피막을 형성시킨 후에 적당히 가열하면서 구부리거나 절단하거나 구멍을 뚫거나 절삭하거나 하는 등의 후가공을 실시할 수도 있다. 이와 같은 후가공을 실시하는 경우에는 극심한 악조건에 하는 수가 있으므로 본 발명의 코팅 조성물이 악조건에 맞는 내성을 갖도록 함이 바람직하다. 이러한 경우에는 경화 피막 자체의 가소성 및 기질 수지와의 밀착성 등의 특성이 우선 우수해야 하지만 그 다음으로는 경화 피막의 두께 조절 문제가 있다. 즉 두께는 가능한 한 얇은 것이 좋으나 지나치게 얇은 경우에는 대전방지 특성 및 내마모성이 저하되는 결점이 있으므로, 후가공을 실시하는 경우의 가교 경화 피막의 두께는 5~20 μm 이 바람직하다. 즉, 후가공을 실시하지 않을 경우의 가교 경화 피막의 두께는 1~30 μm 이 바람직하며, 후가공을 실시하는 경우에는 5~20 μm 이 바람직하다.

본 발명의 방법에 의해서 제조된 가교 경화 피막을 갖는 합성 수지 성형물은 대전방지 특성, 표면 평활성, 외관, 표면 경도, 내마모성, 내찰상성 및 피도체와의 밀착성이 매우 우수하다. 또한 표면에 형성된 피막이 투명하고 가혹한 조건에서 도 피막의 박리, 균열 등이 없으므로 방음벽용 투명시트, 시계용 렌즈, 조명기구 커버, 디스플레이 패널 등에 매우 유용하다.

또한 건조 속도를 적절히 조절하고 전도성 미립자의 안정성을 개선하여 수분에 민감하지 않다. 따라서 습도가 높은 열악한 조건에서도 도포 작업이 원활히 이루어져 프로세스 윈도우가 매우 넓으며 장기간의 보존에도 침전물이 발생하지 않아 균일한 물성의 제품을 안정적으로 얻을 수 있다.

[실시예]

다음에는 본 발명을 좀 더 상세히 설명하기 위해 실시예를 열거하였으나, 실시예는 예시의 목적으로만 이해되어져야 하며, 본 발명의 범위가 실시예에 한정되는 것은 아니다.

(실시예 1)

하기 표 1에 나타낸 성분을 혼합하여 광경화형 대전방지 및 내마모성 코팅 조성물을 제조하였다. 이때, 전도성 미립자로는 일본 Nissan Chemical Co.에서 제조한 AZO(메탄을 분산, 고형분 30 중량%)를 사용하였으며, 상분리 방지를 위한 상용화제로는 폴리실록산 폴리에테르 공중합체인 Tego(Goldschmidt사 제품)를 사용하였다. 또한 밀착성 증진 및 전도성 미립자 안정화제로서 티타늄이소프로포사이드 10 중량부와 아세틸 아세톤 10중량부를 30분간 상온 반응시킨 후, 메탄을 100 중량부에 완전히 용해시킨 후, 메타크릴옥시프로필트리메톡시실란 10중량부를 첨가하여 환류 조건에 2시간 반응시켜 제조된 반응물을 사용하였다.

제조된 코팅 조성물을 10cm × 10cm 크기의 폴리카보네이트 수지 시편에 스프레이 도포시킨 후, 50°C로 유지되어 있는 오븐에서 2분간 방치하여 기포 및 잔류 용제를 제거하였다. 코팅 조성물이 도포된 수지 시편에 300W/inch의 고압 수은등을 10초간 조사시켜 성형판의 표면에 가교 경화 피막을 형성시켰다.

(실시예 2)

디메틸포름아마이드 대신 디메틸아세트아마이드를 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하였다.

(비교예 1)

폴리카보네이트 대신에 전도성 미립자와 상용성이 있는 2-하이드록시프로필 아크릴레이트를 사용하고, 다관능성 올리고머로서 펜타에리트리톨트리아크릴레이트만을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하였다.

(비교예 2)

상용화제를 첨가하지 않은 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하였다.

(비교예 3)

밀착성 증진 및 전도성 미립자 안정화제로 티타늄 반응물을 첨가하지 않은 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하였다.

(비교예 4)

전도성 미립자와 상용성이 있는 펜타에리트리톨트리아크릴레이트 및 2-하이드록시에틸 아크릴레이트를 사용하지 않은 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하였다.

(비교예 5)

아민계 고비점 용매를 사용하지 않은 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하였다.

(비교예 6)

실시예 1의 디메틸포름아마이드 대신 에틸셀로솔브아세테이트를 사용하였다.

하기 표 1에서 아크릴레이트 올리고머는 선경-UCB사에서 제조한 것을 사용하였다.

[표 1]

		조성비(증량비)							
		실시예		비교예					
		1	2	1	2	3	4	5	6
전도성미립자	AZO	30	30	30	30	30	30	30	30
아크릴레이트 올리고머	EB-1259	10	10	0	10	10	10	10	10
육관능성 올리고머	디펜타에리트리톨헥사아크릴레이트	30	30	0	30	30	30	30	30
삼관능성 모노머	펜타에리트리톨트리아크릴레이트	15	15	55	15	15	0	15	15
	트리메틸올프로필트리아크릴레이트	15	15	0	15	15	35	15	15
다관능성 모노머	2-히드록시에틸아크릴레이트	10	10	25	10	10	0	10	10
광중합개시제	1-히드록시시클로헥실페닐케톤	5	5	5	5	5	0	5	5
밀착성 증진 및 전도성 미립자 안정화제	티타늄 반응물	5	5	5	5	0	0	5	5
상용화제	TEGO-453	0.2	0.	0.	0	0.	0.	0.	0.2
건조속도 조절 및 전도성 미립자 안정화 보조제	디메틸포름아마이드	50	0	50	50	50	50	0	0
	디메틸아세트아마이드	0	50	0	0	0	0	0	0
	메틸셀로솔브아세테이트	0	0	0	0	0	0	0	50
점도 조절 용매	메탄올	30	30	30	30	30	30	80	30

상기 실시예 1-2 및 비교예의 방법으로 제조된 조성물의 물성은 다음과 같은 방법으로 측정하였다.

(1) 침전

얻어진 조성물을 정치 상태로 두고 하루에 한번씩 하부에 침전물의 생성 유무를 육안으로 관찰

(2) 피막 형성성

얻어진 조성물을 기재에 도포한 후 레벨링 정도, 피막 형성성, 경화 후 결점 유무 도포시 크래터링(cratering), 핀홀(p in hole) 발생 유무를 육안으로 관찰

(3) 내마모성

표면강도 측정: JIS K5651-1996에 준한 연필 경도

(4) 표면저항

Hiresta-IP(Mitsubishi Chemical Co., Ltd. 제품)을 사용한 500V 인가시의 측정값

(5) 내찰상성: #000 스틸울에 대한 찰상 시험(1kg 하중, 10회 왕복)

○ : 표면 손상이 없음

△ : 표면 손상이 약간 있음

× : 표면 손상이 많음

(6) 밀착성: 가교 경화 피막에 대한 크로스 커트 셀로테이트(Cross Cut Cellotape) 박리 시험

즉 피막에 1mm 간격으로 기질에 달하는 피막 절단성을 가로 세로 각각 11매 넣어서 1mm의 눈금을 100개 만들어 그 위에 셀로테이프를 붙이고 급격히 떼어낸다. 이 조작을 3회 반복 실시한다.

○ : 가교 경화 피막의 박리가 없음

△ : 박리눈 수가 1~50인 경우

× : 박리눈 수가 51~100인 경우

(7) 표면 평활성: 경화된 후의 피막 평활성 정도를 외관으로 관찰

○ : 표면이 경면(鏡面)에 준할 정도로 대단히 양호

△ : 표면에 약간 흐트러짐이 있다.

× : 표면에 주름이 많이 있다.

(8) 내수성 및 내용제성: 일정 크기의 플라스틱 성형품 기재에 가교 경화 피막을 형성시킨 후 40°C의 물, 에틸알콜, 이소프로필알콜, 5% 염수에 각각 침지시킨다. 48시간 경과후 관찰한다.

○ : 박리 및 크랙이 전혀 없음

△ : 약간의 크랙이 발생

× : 박리 및 크랙이 많이 발생

(9) 광투과도

UV 스펙트로미터를 사용하여 측정한 200~800nm 파장 영역의 빛에 대한 투과도 평균값

상기한 실험 방법으로 측정한 결과를 하기 표 2에 나타내었다. 하기 표 2에서, N/A는 측정 불가능을 나타낸다.

[표 2]

	실시예		비교예					
	1	2	1	2	3	4	5	6
침전	×	×	×	×	×	×	5일 후	30분 후
피막 형성성	○	○	○	○	○	○	N/A	N/A
내마모성	6H	6H	4H	6H	6H	6H	N/A	N/A
표면 저항(Ω/\square)	3×10^8	4×10^8	5×10^8	N/A	8×10^8	3×10^8	N/A	N/A
내찰상성	○	○	×	○	○	○	N/A	N/A
밀착성	○	○	○	○	×	○	×	×
표면평활성	○	○	○	×	○	○	N/A	N/A
내수성	○	○	○	○	○	○	×	×
내용제성	○	○	○	○	○	○	×	×
광투과도(%)	90	90	90	< 50	90	< 85	N/A	N/A

상기 표 2에 나타낸 것과 같이, 실시예 1의 코팅 조성물은 부착력이 우수하며, 백화 방지 효과가 있다. 즉, 본 발명의 코팅 조성물인 실시예 1-2의 코팅 조성물은 침전이 형성되지 않으며, 피막 형성성이 우수하다. 또한, 내마모성이 우수하고, 표면 저항이 작으며, 내찰상성, 밀착성, 표면 평활성, 내수성, 내용제성 등의 물성이 우수하고, 투명한 조성물임을 알 수 있다.

이에 반하여, 비교예 1의 조성물은 코팅 형성성은 좋으나, 내마모성을 부여하는 다관능성 아크릴레이트를 사용하지 않음에 따라 내마모 및 내찰상성이 떨어짐을 알 수 있다. 또한, 비교예 2의 조성물은 전도성 미립자와 아크릴레이트와의 상용성이 현저히 떨어져 코팅 형성시 상분리 현상에 의한 막균열 현상이 관찰됨을 알 수 있다. 비교예 3의 조성물은 폴리카보네이트에 대한 코팅체의 부착성이 현저히 떨어졌으며 내용제성도 좋지 않음을 알 수 있다. 비교예 4는 광투과도가 현저하게 저하됨을 알 수 있다. 비교예 5는 상대 습도가 40%를 넘는 경우 백화가 심하게 발생하여 작업이 불가능하였으며, 상온에서 5일 경과후 침전이 형성되었다. 비교예 6의 조성물은 전도성 미립자가 매우 불안정하게 되어 침전물이 바로 생성되었다.

발명의 효과

상술한 바와 같이, 본 발명의 코팅 조성물은 피막 형성성이 우수하다. 또한, 내마모성이 우수하고, 표면 저항이 작으며, 내찰상성, 밀착성, 표면 평활성, 내수성, 내용제성 등의 물성이 우수하고, 투명한 조성물이다. 즉, 본 발명의 코팅 조성물은 대전 방지성과 내마모성이 우수하고, 저장안정성 및 작업성이 우수하다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

전도성 미립자 10~50 중량부;

아크릴레이트 울리고머 10~20 중량부;

다관능성, 이관능성 및 단관능성 아크릴레이트 모노머로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 모노머 20~80 중량부;

방향족 케톤류 광중합 개시제 0.1~10 중량부;

밀착성 증진 및 전도성 미립자 안정화제 1~10 중량부;

건조 속도 조절 극성 용매 1~40 중량부; 및

폴리실록산계 상용화제 0.1~5 중량부

를 포함하는 광경화형 대전방지 및 내마모성 코팅 조성물.

청구항 2.

제 1 항에 있어서, 상기 전도성 미립자의 평균 입자 직경이 5 내지 400nm이고, 입자의 60% 이상이 100nm 이하인 광경화형 대전방지 및 내마모성 코팅 조성물.

청구항 3.

제 1 항에 있어서, 상기 모노머는 다관능성 아크릴레이트 모노머, 이관능성 아크릴레이트 모노머 및 단관능성 아크릴레이트 모노머를 10~90 : 10~70 : 10~90의 중량비율로 포함하는 광경화형 대전방지 및 내마모성 코팅 조성물.

청구항 4.

제 1 항에 있어서, 상기 광중합 개시제는 방향족 케톤류 화합물과 아민 화합물의 혼합물인 광경화형 대전방지 및 내마모성 코팅 조성물.

청구항 5.

제 1 항에 있어서, 상기 코팅 조성물은 25°C에서의 점도가 100cps 이하인 광경화형 대전방지 및 내마모성 코팅 조성물.

청구항 6.

제 1 항에 있어서, 상기 코팅 조성물은 전체 코팅 조성물 100 중량부에 대해 점도 조절 용매 10~90 중량부를 더욱 포함하는 광경화형 대전방지 및 내마모성 코팅 조성물.